

THERMALLY SHRINKABLE POLYESTER FILM FOR CAPACITOR CASE

Patent number: JP2000195765
Publication date: 2000-07-14
Inventor: KIMURA MASAHIRO; HASHIMOTO KOKICHI;
TAKAHASHI KOZO
Applicant: TORAY IND INC
Classification:
- international: H01G13/00; C08J5/18
- european:
Application number: JP19990296419 19991019
Priority number(s):

Abstract of JP2000195765

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a superior fitness to the case, a superior insulation and a heat resistance by setting the thermal shrinkage ratio of a film in hot air at a specified temp. to a specified value or higher at least in one direction and a specified value or less in a perpendicular direction thereto.

SOLUTION: This thermally shrinkable polyester film for capacitor cases has such a shrinkage property that the thermal shrinkage ratio of the film in hot air at 100 deg.C is 30% or more at least in one direction and 20% or less in a perpendicular direction thereto. It prefers to add grains of a mean grain size of 0.005-5 μ m by 0.01-3 wt.% in polyester at a printing point, the surface wet tension on at least one surface of the film is preferably 45 mN/m or more at a point to make the printing property better, and the glass transition point of the polyester film is pref. 60 deg.C or more.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-195765

(P 2000-195765A)

(43) 公開日 平成12年7月14日(2000. 7. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 G 13/00	3 2 1	H 0 1 G 13/00	3 2 1 H
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D
// C 0 8 L 67:00			

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-296419	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年10月19日(1999. 10. 19)	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式 会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-299433	(72) 発明者	橋本 幸吉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式 会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成10年10月21日(1998. 10. 21)	(72) 発明者	高橋 弘造 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式 会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 コンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサー外装用としてフィット性、印刷性に優れる熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも1方向の熱収縮率が30%以上であり、その方向と直交する方向の熱収縮率が20%以下であることを特徴とするコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも 1 方向の熱収縮率が 30%以上であり、その方向と直交する方向の熱収縮率が 20%以下であることを特徴とするコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項 2】100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも 1 方向の熱収縮率とその方向と直交する方向の熱収縮率の差が 25%以上あることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 3】ポリエステル中に平均粒子径が 0.005 ~ 5 μm の粒子を 0.01 ~ 3 重量%添加することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 4】フィルムの少なくとも片面の中心線平均粗さ R_a が 0.005 ~ 0.08 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 5】ポリエステルのジカルボン酸成分がテレフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸を主成分とするポリエステルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 6】ポリエステルの融点が 200 ~ 280℃であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 7】ポリエステルのガラス転移温度が 60℃以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 8】該フィルムのカルボキシル末端基数が 45 当量/トン以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 9】該フィルムの 120℃における収縮応力が 2.0 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【請求項 10】フィルムの少なくとも片面の表面濡れ張力が 45 dyne/cm 以上あることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のコンデンサー外装用熱収縮ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンデンサーを外装するフィルムに関するものであり、熱収縮性、表面性、耐熱性に優れたコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電解コンデンサーなどのコンデンサーを被覆する方法としては、ポリ塩化ビニル製の

熱収縮チューブをコンデンサーに被せ、熱風オーブンを通過させることでコンデンサーケースにフィットし、絶縁性を有する外装を形成させている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、ポリ塩化ビニルフィルムは、フィルム中に塩素元素を有することから焼却時の環境性に問題があることから、他素材への代替が望まれている。

【0004】しかしながら、ポリ塩化ビニル熱収縮性チューブは、熱収縮性、絶縁性、耐熱性、印刷性に優れており、ポリオレフィン熱収縮性チューブ、ポリエステル熱収縮性チューブでは、コンデンサーケースとのフィット性、絶縁性の点で特性が不十分であった。

【0005】本発明の目的とするところは、コンデンサーを外装した際にケースとのフィット性に優れるだけでなく、絶縁性、耐熱性に優れたコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも 1 方向の熱収縮率が 30%以上であり、その方向と直交する方向の熱収縮率が 20%以下であることを特徴とするコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムによって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明のコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムについて説明をする。

【0008】本発明にかかるコンデンサー外装用のポリエステルフィルムは、100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも 1 方向の熱収縮率が 30%以上、かつ、その方向と直交する方向の熱収縮率が 20%以下の収縮特性を示すものである。

【0009】本発明で使用されるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマーであり、ジカルボン酸成分としては特に限定されないが、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ジフェニル 4, 4' -ジカルボン酸、ナフタレン 2, 6 -ジカルボン酸、ナフタレン 2, 7 -ジカルボン酸、ナフタレン 1, 5 -ジカルボン酸、ジフェノキシエタン 4, 4' -ジカルボン酸、ジフェニルスルホン 4, 4' -ジカルボン酸、ジフェニルエーテル 4, 4' -ジカルボン酸、マロン酸、1, 1 -ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、デカメチレンジカルボン酸などが挙げることができる。これらのジカルボン酸のうち、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が耐熱性、絶縁性の点から好ましく用いられる。

【0010】一方、グリコール成分としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサン

ジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。これらの中でも、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、シクロヘキサジメタノールなどが収縮性を付与する点で特に好ましい。

【0011】本発明では、コンデンサーを外装する際のケースとのフィット性、絶縁性を良好にする上で、100℃の熱風中でのフィルム of の少なくとも1方向の熱収縮率が30%以上であり、その方向と直交する方向の熱収縮率が20%以下であることが必要である。特に種々の形態を有するコンデンサーケースを外装し、フィット性を保持するには、好ましくは100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも1方向の熱収縮率が35%以上であり、その方向と直交する方向の熱収縮率が15%以下であることが望ましい。特に100℃の熱風中でのフィルムの少なくとも1方向の熱収縮率とその方向と直交する方向の熱収縮率の差が25%以上であるとフィット性、絶縁性が特に良好となるので好ましい。

【0012】本発明のコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムは、コンデンサーケースにフィルムを外装した際にずれを生ぜずに、かつ、コンデンサーケースへのフィルム搬送をスムーズに行う点、コンデンサーに外装した際の認識番号を付与するための印刷を施す点において、ポリエステル中に平均粒子径が0.005～5μmの粒子を0.01～3重量%添加することが好ましい。

【0013】さらに、粒子を添加することで形成される中心線平均粗さが0.005～0.08μmであることが好ましい。平均粒子径が大きすぎると印刷性が低下したり、コンデンサー外装時のフィルムのずれを生じやすくなる傾向にある。特に、表面平均粗さが0.01～0.06μmであることが好ましい。さらに、最大粗さRtが0.1～2μmであることが粒子の脱落を少なくする上で好ましい。

【0014】具体的には、無機粒子としては、湿式および乾式シリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等を用いることができ、接着性の点からリン酸カルシウム、コロイダルシリカ等が好ましい。

【0015】また、有機粒子としては、さまざまな有機高分子粒子を用いることができるが、その種類としては、少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の粒子であればいかなる組成の粒子でもかまわない。また、このような粒子の素材としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメチルメタクリレート、ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、架橋ポリスチレン、シリコーン樹

脂などの種々のものを使用することができるが、耐熱性が高く、かつ粒度分布の均一な粒子が得られやすいビニル系架橋高分子粒子が特に好ましい。

【0016】さらに、印刷性を良好にする点でフィルム of の少なくとも片面の表面濡れ張力が45mN/m以上あることが好ましく、特に48mN/m以上であることが望ましい。

【0017】本発明では、耐熱性、絶縁性を良好にする上でフィルムの融点が200～280℃であることが好ましい。特に好ましくは200～270℃である。

【0018】また、耐熱性、絶縁性を良好にする上でポリエステルに含有される触媒金属、リン化合物の量が次の通りであることが好ましい。

【0019】ポリエステルに含有される触媒金属量をM（単位：ポリエステル中に含有される触媒金属のミリモル%）とした場合、フィルムの平面性、耐熱性、絶縁性を良好にする点でMは、2～200ミリモル%であることが好ましく、さらに好ましくは2～150ミリモル%、特に好ましくは2～120ミリモル%である。

【0020】また、ポリエステルに含有されるリン化合物のリン元素量をP（単位：ポリエステル中に含有されるリン元素のミリモル%）とした場合、M+Pが4～400ミリモル%であることが耐熱性、平面性、絶縁性の点で好ましく、さらに好ましくは4～300ミリモル%である。特にM/Pが0.1～3であることが耐熱性、平面性、絶縁性の点で好ましく、さらに好ましくは0.2～2であることが望ましい。

【0021】さらに、経時後の絶縁性、コンデンサーケースとフィルムのフィット性を良好にする点でポリエステルフィルムのガラス転移温度は60℃以上であることが好ましい。なお、ポリエステルフィルムには収縮性の点でガラス転移温度が60℃未満の成分を50重量%未満、好ましくは40重量%未満で含んでもかまわない。

【0022】本発明のコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムは、フィルムの絶縁性を良好にする点でカルボキシル末端基数が45当量/トン以下であることが好ましい。さらに好ましくは10～40当量/トン、特に好ましくは10～35当量/トンである。

【0023】また、本発明のコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムは、フィット性、絶縁性を良好にする点で120℃における収縮応力が2.0MPa以下であることが好ましい。特に好ましくは1.5MPa以下である。収縮応力が2.0MPaを越えるとケースの端部のフィルムのフィット性が悪化するだけでなく、コンデンサーに衝撃を与えた際にフィルムが破壊するなどのトラブルを招きやすくなる。

【0024】本発明のコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムは、必要に応じて難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスの有機滑剤あるいはポリシロ

キサン等の消泡剤を配合することができる。

【0025】さらに本発明の熱収縮ポリエステルフィルムには、各種コーティングを施してもよい。

【0026】本発明の熱収縮ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されないが、1～300 μ m、好ましくは5～100 μ mで有効に使用される。

【0027】本発明におけるコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャスト

10 イングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とする厚さ方向屈折率を有するフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.0～8.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000%/分～200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上、ガラス転移温度+80℃以下であれば任意の温度とすることができるが、ガラス転移温度以上、150℃以下が好ましい。

【0028】更に、この後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は120℃以下が好ましく、特に100℃以下で行うことが好ましい。また熱処理時間は任意とすることができるが、0.1～60秒間が好ましく、さらに好ましくは1～20秒間である。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつおこなってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行ってもよい。

【0029】また、フィルムにコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより接着性を向上させることはさらに成形性を向上させる上で好ましい。

【0030】

【実施例】次に、本発明の効果を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。まず、特性値の測定方法および評価方法を以下に示す。

[特性値の測定方法・評価方法]

(1) 熱収縮率および外観

フィルムの長手方向に250mm、幅方向に10mmの短冊状にサンプルを切り出し、標線間を長手方向に200mmにとり、100℃の熱風を用い5分間加熱し標線間の長さを測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する

割合として百分率で表した。

(2) 収縮応力

フィルムを幅5mmの短冊状にサンプリングし、真空理工(株)製熱分析システムMTS9000型、熱収縮力測定機TM9400型により、室温からフィルムの融点まで昇温速度20℃/分で加熱したときに発生する収縮力を測定し、温度に対する収縮応力を求めた。

(3) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

(4) ポリエステルのカルボキシル末端基量

ポリエステルを α -クレゾール/クロロホルム(重量比7/3)に100℃、20分の条件で溶解し、アルカリで電位差滴定を行ない求めた。

(5) ポリエステルの融点、ガラス転移温度

ポリエステルの溶融後急冷し、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC2型)により、10℃/分の昇温速度で測定し、ガラス転移温度、融点を求めた。

(6) 平均粒子径

20 フィルム断面を切断し超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡を用いて倍率5000～20000程度で写真撮影し、ポリエステル中に分散した各粒子の円相当径を測定し、平均粒子径を求めた。

(7) フィルムの表面粗さ(中心線平均粗さRa、最大粗さRt)

小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器ET-10を用いてA層表面を測定した。条件は次の通りであり、20回の測定の平均値をもって値とした。

【0031】

・触針先端半径: 0.5 μ m

・触針荷重: 5mg

・測定長: 1mm

・カットオフ値: 0.08mm

なお、Ra、Rtの定義は、例えば、奈良次郎著「表面粗さの測定・評価法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

(8) コンデンサーケースへのフィット性

40 フィルムを熱収縮率の大きい方向が円周方向となるように溶剤系ウレタン接着剤を用いてチューブ状にした後、電解コンデンサーのアルミニウムケースにフィルムを被せ、120℃のオープンで10秒熱処理した。上部、胴部、底でフィット性が良好なものを○、フィルムが十分に収縮しケースにフィットするがフィット性がやや低下している箇所が1カ所あるものを△、フィット性が低下している箇所が2ヶ所以上あるものを×として評価した。

(9) 印刷性

上記で得られたコンデンサー外装部のフィルムにインクジェット方式で数字、アルファベットを黒印刷した際にじみ、かすみを判定し、良好なものを○、やや劣るも

のを△、劣るものを×として評価した。

(10) 耐熱性

フィルムを被覆したケースを200℃に加熱し、ケースにポンチで衝撃性を与えてフィルムの欠陥が生じないかを判定した。欠陥がない場合を○、欠陥がある場合を×とした。

(11) 濡れ張力

フィルム表面の濡れ張力をJIS K-6788に従って測定した。

(12) 金属元素、量

蛍光X線分析により求めた。なお、定量は、各金属元素を一定量含有させたサンプルを作成し、基準線を作成して行った。

【0032】実施例1

ポリエステルは、公知の製造法により、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸単位95モル%、イソフタル酸単位5モル%、グリコール成分としてエチレングリコール93モル%、ジエチレングリコール2モル%、ネオペンチルグリコール5モル%、平均粒径1.0μmの真球状コロイダルシリカをポリマー当たり0.2重量%になるように添加した共重合ポリエステルを得た（触媒金属、リン量：M=60ミリモル%、P=60ミリモル%）。

【0033】上記で得られたポリエステルを150℃で3時間乾燥した原料を押出機供給して280℃の温度で熔融させ、濾過フィルターを得た後、スリット状の口金でシート状に成形し、該シートに静電荷を印加させながら、25℃に保った金属ドラムに巻き付けて冷却固化せしめ、シート状とした。このシートを90℃の温度に加熱し、長手方向に1.3倍延伸し冷却した後、引き続きテンター式延伸機に導き、90℃の温度に加熱し、幅方向に4.0倍延伸後、85℃の温度で熱処理を施し、常

温空気をフィルムに吹き付け、40℃の温度に冷却し、コロナ放電処理を行い、表面濡れ張力が50mN/m、フィルム厚み25μmの熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの特性は表1、表2に示すとおりであり、良好なフィット性、印刷性の結果を得た。

【0034】実施例2～4

ポリエステル組成、粒子、延伸条件を変更し、フィルムを得た。得られたフィルムの特性は表1、表2に示すとおりであり、良好なフィット性、印刷性の結果を得た。が、実施例2では特に熱収縮性が良好であり、熱収縮応力が低下したため良好な結果を得た。実施例3では表面粗さが低く、ガラス転移温度が低いため、フィット性が低下した。実施例4では融点が低く、フィルムのカルボキシル末端基量が多いため耐熱性が低下した。

【0035】比較例1

実施例1において触媒、粒子を変更しポリエステル（触媒金属、リン量：M=220ミリモル%、P=230ミリモル%）を得た。さらに、延伸条件を縦3.0倍、コロナ放電処理を行わない以外は実施例1と同様にして平均厚み25μmのフィルムを得た。表1、2に示すように触媒金属、リン量が多く、両方の収縮率が大きいためフィット性、印刷性、耐熱性が大きく低下した。

【0036】比較例2

実施例4において、延伸条件を縦2.8倍、横3.0倍、熱処理温度を120℃、コロナ放電処理を行わない以外は実施例1と同様にして平均厚み25μmのフィルムを得た。表1、2に示すようにフィット性が大きく低下した。

【0037】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリエステル組成 酸(数値はモル) グリコール	TPA85 IPA5 EG83 NPG5 DEG2	TPA 100 EG 88 CHDM10 DEG2	TPA90 SA10 EG88 DEG2
ガラス転移温度 (℃)	76	79	56
融点 (℃)	225	226	228
固有粘度	0.6	0.65	0.62
カルボキシル末増量 (重量/トン)	42	38	35
粒子 平均粒子径 (μm) 粒子添加量 (%)	平均粒子径 1.0 0.2	乾式シリカ 1.2 0.3	平均粒子径 0.05 0.01
Ra (μm)	0.034	0.042	0.003
Rt (μm)	0.422	0.513	0.041
縦 熱収縮率 (%) 横 熱収縮率 (%)	-1.0 +38	-1.0 +48	-0.5 +42
横 収縮応力 (MPa)	2.2	1.5	1.9
濡れ張力 (mN/m)	51	51	44
フィット性	○	○	△
印刷性	○	○	△
耐熱性	○	○	○

表 2

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ポリエステル組成 酸(数値はモル) グリコール	TPA78 IPA22 EG98 DEG2	TPA95 IPA5 EG98 NPG5 DEG2	TPA78 IPA22 EG98 DEG2
ガラス転移温度 (°C)	72	76	72
融点 (°C)	198	225	198
固有粘度	0.6	0.6	0.6
カルボキシル末端基 (当量/トン)	48	42	48
粒子 平均粒子径 (μm) 粒子添加量 (%)	0.9 0.2	0.03 0.003	0.03 0.003
Ra (μm)	0.029	0.002	0.003
Rt (μm)	0.332	0.033	0.041
縦 熱収縮率 (%) 横 熱収縮率 (%)	-1.0 +42	+22 +32	+22 +29
横 収縮応力 (MPa)	2.0	2.3	1.9
張り強さ (mN/m)	51	41	40
フィット性	Δ	×	×
印刷性	○	×	×
耐熱性	Δ	×	×

【0039】なお、表中の記号は、下記の略号である。 30 CHDM: シクロヘキサジメタノール

【0040】

TPA: テレフタル酸

IPA: イソフタル酸

EG: エチレングリコール

DEG: ジエチレングリコール

NPG: ネオペンチルグリコール

【0041】

【発明の効果】本発明で得られたコンデンサー外装用熱収縮性ポリエステルフィルムは、特定の熱収縮性を有することにより、コンデンサーケースの外装用に優れたフィルムを提供することができる。

BEST AVAILABLE COPY